

特許願 (5)
(2,000円)

昭和47年7月20日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 ミズフヨウセイ センリヨウ セイゾウホウ
水不溶性アゾ染料の製造法

2. 発明者

住 所 埼玉県与野市上落合 1090
氏 名 マツモトヒロシ (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
(408) 日本化粧株式会社
氏 名 代表者取締役社長 原木 実三郎

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
日本化粧株式会社内 TEL(214)9444
氏 名 (6126) 井理士 竹田 和

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通	
(2) 図面	1通	一行削除
(3) 願書副本	1通	
(4) 委任状	1通	

47 072616

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-30417

⑬公開日 昭49.(1974)3.18

⑫特願昭 47-72016

⑭出願日 昭47.(1972)7.20

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号

⑯日本分類

7132 47

23 D3

6540 47

48 B112

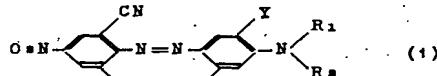
明細書

1. 発明の名称

水不溶性アゾ染料の製造法

2. 特許請求の範囲

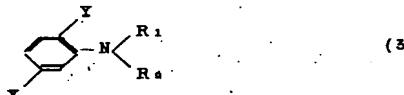
一般式(1)で表わされる水不溶性アゾ染料を製造する際に



式(2)



で示される2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリンをジアゾ化し、一般式(3)



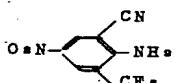
であらわされるカツプリング成分とカツプリングすることを特徴とする水不溶性アゾ染料の製造法。

一般式(1)及び(3)においてXは水素原子、メチル基、ヘロゲン原子及び-NHCO-ZでZは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルアミノ基、フェニル基、フェノキシ基、フェニルアミノ基、ヘロゲン化アルキル基あるいはアシロキシアルキル基を表わし、Yは水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基あるいはエトキシ基を表わし、R₁及びR₂は夫々無関係に水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフトベンジル基、アルコキシアルキル基、アリロキシアルキル基、β-ヒドロキシエチル基、β-シアノエチル基、β-クロルエチル基あるいはβ-アシロキシエチル基を表わすがR₁とR₂が共に水素原子の場合を除く。

ここで低級アルキル又は低級アルコキシの意味は炭素数が1個乃至4個のものを表わすものとする。

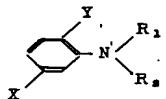
3. 発明の詳細な説明

本発明は2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(2)をジアゾ化し、



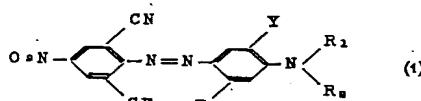
(2)

一般式(3)で表わされるカツブリング成分とカツブリングして



(3)

一般式(4)で表わされる水不溶性アゾ染料を製造する方法に関するものである。



(4)

一般式(4)及び(5)においてXは水素原子、メチル基、ヘロダシ原子、及び $-NHCO-Z$ でZは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルアミノ基、フェニル基、フェノキシ基、フェニルアミノ基、ヘロダシ化アルキル基あるいはアシロキシアルキル基を表わし、Yは水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基あるいはエトキシ基

はジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどを溶媒として使用して、シアン化銅を反応させ、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリン(2)を得る。

次に(2)の化合物を常法によりジアゾ化を行ない(3)で表わされるアニリン誘導体とカツブリングせしめれば、一般式(4)で示されるアゾ染料が得られる。

本発明の染料はポリエステル繊維などの疎水性繊維の染色あるいは紗染に非常に適しており、公知の方法により分散剤及び湿润剤とともに微細な形で分散させて、好ましくは水素分散浴から使用され、常法、例えば高温染色法、キャリヤー染色法、サーモゾール染色法または紗染などの方法が適用される。

かくして、日光、洗濯、摩擦など、特にシリコン撥水加工、帯電防止加工をほどこした後の諸堅牢度の優れた赤乃至緑青色の染色物が得られる。

以下に実施例をあげて、本発明の内容を具体的

特開昭49-30417(2)

を表わし、R₁及びR₂は夫々無関係に水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、フェニル基、ナフトベンジル基、アルコキシアルキル基、アリロキシアルキル基、β-ヒドロキシエチル基、β-シアノエチル基、β-クロルエチル基、あるいはβ-アシロキシエチル基を表わすが、R₁とR₂が共に水素原子の場合を除く。

ここで低級アルキル又は低級アルコキシの意味は炭素数が1個乃至4個のものを表わすものとする。

本発明でジアゾ成分として使用する新規な化合物、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリン(2)はたとえば次のようにして得ることができる。

2-クロルートリフルオルメチルベンゼンをニトロ化して、2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-クロルベンゼンとし、これをアンモニアリスによつて2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-アニリンとする。更にこれをプロム化して2-ブロモ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチル-アニリンとした後、非プロトン性極性溶媒、たとえ

に説明する。なお、実施例中の部は重量部を表わす。

実施例1

2-クロルートリフルオルメチルベンゼン18.05部を濃硫酸20.0部中に氷冷下で加え、溶解後、濃硝酸7.0部及び濃硫酸14.0部から成る混酸を15~20℃にて3時間を要して滴下した後、その温度で2時間保つ。この反応液を氷水100.0部中に注加し、1時間攪拌後、沪過し冷水にて洗浄して、2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-クロルベンゼンのウエットケーキ24.0部を得る。

このウエットケーキ9.6部を濃アンモニア水27.0部及びデモールN(花王製分散剤)5.8と共にオートクレーブ中で150℃にて5時間保つた後、室温まで冷却し、生成した結晶を水50.0部と共に室温にて攪拌後、沪過、水洗、乾燥すれば、淡黄色結晶の2-トリフルオルメチル-4-ニトロ-アニリン7.8部が得られる。

この生成物6.2部を冰酢酸10.0部と共に加熱

して85℃として、この温度で臭素60部と水酢酸60部との溶液を2時間を要して滴下する。滴下後85℃にて3時間保つた後、エアーポンプで空気を吹き込み、過剰の臭素を追い出す。次に15~20℃で亜硫酸水素ナトリウム10部と水1000部から成る溶液を15分を要して加え、その後30分搅拌後、ビーカーに移し、水1000部を加え、30分間室温にて搅拌後、沪過し、水洗、乾燥して、淡黄色結晶の2-ブロモ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(mp 139~140℃)85部を得る。

次にこのプロム化物285部をN,N-ジメチルホルムアミド150部に溶解し、シアン化銅135部を加え、2時間30分還流させる。その際の温度は154~155℃である。次に室温まで冷却し1.0%アンモニア水溶液1000部中に1時間を要して滴下し、室温にて2時間搅拌後、沪過、水洗し、この結晶を再び1.0%アンモニア水溶液1000部と共に2時間搅拌後、沪過し、中性になるまで水洗して、淡黄色結晶の2-シアノ-4

ラジアゾ液を1時間を要して滴下する。

3~5℃にて4時間搅拌後、沪過、水洗し、乾燥して、次式(4)で示される染料65部を得る。



かくして得られた水不溶性アゾ染料(4)1部を常法によりナフタリシ2-スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物2部と共に水3000部中に微細に分散させて染浴を作る。

この中に分散剤3部を加えた後、酢酸でpHを5に調整し、ポリエスチル織布100部を浸漬し、約130℃で60分間染色後ソーピングし、水洗、乾燥すると、光、洗濯に対して優れた堅牢度を示し、特にシリコン撥水加工及び帯電防止加工後の堅牢度の優れた青色の染色物が得られた。

実施例2

実施例1と同様にして、カッブラーとしてニ-(N,N-ジブチルアミノ)-アセトアミド5.3部を用いて、カッブリングすれば次式(5)で示

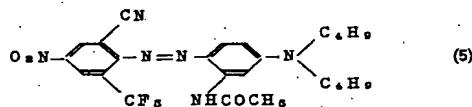
すニトロ-6-トリフルオルメチルアニリンの粗生成物を得る。

これをアセトン500部と共に室温にて1時間搅拌後、沪過し、アセトン不溶の不純物を除去する。次にこの沪液を約100部まで濃縮した後、水1000部中に搅拌しながら30分で滴下する。1時間、室温にて搅拌後、沪過、水洗、乾燥すれば、黄かつ色の結晶2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(2)(mp 140~142℃)17.5部を得る。

このようにして得られた、2-シアノ-4-ニトロ-6-トリフルオルメチルアニリン(2)4.6部を常法によつて得られる亜硝酸ソーダ1.5部と濃硫酸50部からのニトロシル硫酸液に2~3℃に冷却しながら1時間要して加え、3~5℃にて3時間搅拌する。

一方、公知の方法で得られるニ-(N,N-ジエチルアミノ)-アセトアミド2.3部、水500部、濃塩酸1.5部、スルファミン酸0.3部から成るカッブラー溶液を2~3℃に冷却し搅拌しなが

ざる染料69部が得られる。

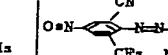
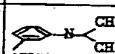
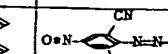
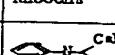
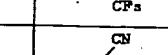
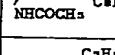
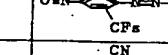
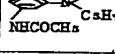
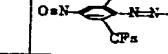
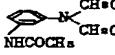
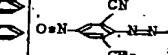
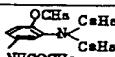
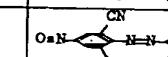
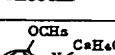
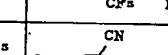
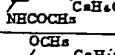
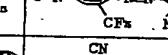


本染料はポリエスチル織維を青色に染め、日光、洗濯に堅牢である。

実施例3~3.8

実施例1と同様にして以下の表のようにカッブラーを選択すると次のような構造式で示される染料が得られた。

実施例番号	カッブラー	得られた染料	ポリエスチル織維の色相
3	C ₂ H ₅ CN C ₂ H ₅ COOCH ₃ NHCOCH ₃	O=N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₃ (CN)-N=N-C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅ COOCH ₃)-N(C ₂ H ₅) ₂	青
4	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ OCH ₃ NHCOCH ₃	O=N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₃ (CN)-N=N-C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅ OCH ₃)-N(C ₂ H ₅) ₂	青
5	C ₂ H ₅ OCH ₃ C ₂ H ₅ OCH ₃ NHCOCH ₃	O=N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₃ (CN)-N=N-C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅ OCH ₃)-N(C ₂ H ₅) ₂	青
6	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	O=N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₃ (CN)-N=N-C ₆ H ₃ (CH ₂ CH ₂ Cl)-N(C ₂ H ₅) ₂	青

実験番号	カッブラー	得られた染料	オルエスケル 織結の色相
7			青
8			紫青
9			青
10			青
11			紫青
12			緑青
13			
14			
15			

実施例番号	カツブラー	得られた染料	ボリエヌカル 織維の色相
34			赤紫
35			赤
36			赤
37			赤
38			赤

特許出願人 日本化薬株式会社

6. 前記以外の発明者

フリガナ カスカベ オオアザカスカベ
住所 埼玉県春日部市大字船壁 6123

フリガナ 多田ショウジ
氏名